

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-335628

(43)Date of publication of application : 17.12.1993

(51)Int.Cl.

H01L 35/14

C01G 30/00

(21)Application number : 04-164097

(71)Applicant : CHUBU ELECTRIC POWER CO INC  
SANYO SPECIAL STEEL CO LTD  
CKD CORP

(22)Date of filing : 28.05.1992

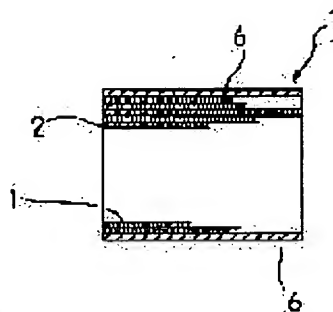
(72)Inventor : KITAOKA NOBORU  
TANAKA YOSHIKAZU  
YANAGIYA AKIHIKO  
MASUDA AKITOMO  
NISHIKAWA SHUNICHIRO  
ITO NAGAKATSU  
KAWAI YOSHIHIKO  
HAYASHIMOTO SHIGERU

## (54) THERMOELECTRIC CONVERSION ELEMENT

## (57)Abstract:

PURPOSE: To provide a thermoelectric conversion element which is manufactured by utilizing a thermoelectric material manufactured by a cooling roller method and has a high performance index Z.

CONSTITUTION: This element 7 is manufactured by sintering thin films 1 formed in an overlapping state by quenching a molten thermoelectric alloy by jetting the alloy upon a rotating metallic roll. Electrodes are attached to the element 7 so that the thin films 1 can be sintered while the films 1 are pressed in the direction parallel to the film thickness direction of the films 1 and, at the same time, an electric current can flow in the direction parallel to the film thickness direction of the films 1. In addition, the thermoelectric alloy is prepared by adding 1-5wt.% Te to a basic composition of  $\text{BiTe}_6\text{Sb}_3$ .



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 30.01.1995

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2659309  
[Date of registration] 06.06.1997  
[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]  
[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]  
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-335628

(43) 公開日 平成5年(1993)12月17日

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>

H01L 35/14

C01G 30/00

識別記号

庁内整理番号

9276-4M

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平4-164097

(22) 出願日 平成4年(1992)5月28日

(71) 出願人 000213297

中部電力株式会社

愛知県名古屋市東区東新町1番地

(71) 出願人 000180070

山陽特殊製鋼株式会社

兵庫県姫路市飾磨区中島字一文字3007番地

(71) 出願人 000106760

シーケーディ株式会社

愛知県小牧市大字北外山字早崎3005番地

(72) 発明者 北岡 暢

名古屋市東区東新町1番地 中部電力株式会社内

(74) 代理人 弁理士 富澤 孝 (外2名)

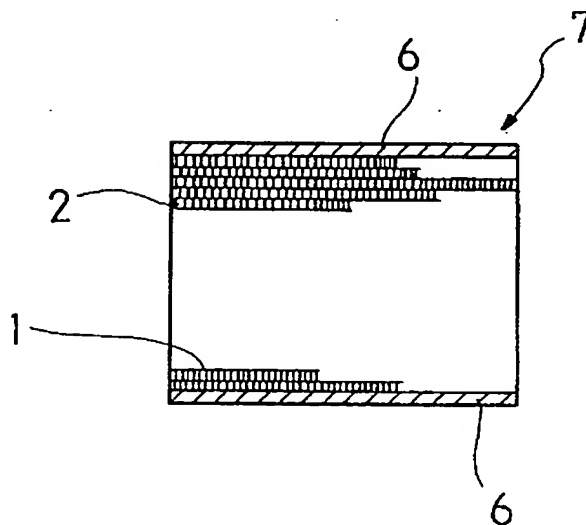
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱電変換素子

(57) 【要約】

【目的】 冷却ロール法で製造された熱電材料を利用して製造されるものであって、性能指数Zが高い熱電変換素子を提供すること。

【構成】 熱電変換素子7は、熔融状態の熱電合金を回転金属ロール表面に噴射することにより急速に冷却して作られた薄膜1を焼結して製造される熱電変換素子7であって、薄膜1が層状に重ね合わされ、薄膜1の膜厚方向に平行に押圧され焼結されると共に、薄膜1の膜厚方向と平行に電流が流れるように、電極6が取り付けられており、かつ、熱電合金が基本組成BiTe<sub>3</sub>Sb<sub>3</sub>に1乃至5重量%のTeを添加された材質である。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 熔融状態の熱電合金を回転金属ロール表面に噴射することにより急速に冷却して作られた薄膜を焼結して製造される熱電変換素子において、前記薄膜が層状に重ね合わされ、薄膜の膜厚方向に平行に押圧され焼結されると共に、

前記薄膜の膜厚方向と平行に電流が流れるように、電極が取り付けられていることを特徴とする熱電変換素子。

【請求項2】 熔融状態の熱電合金を回転金属ロール表面に噴射することにより急速に冷却して作られた薄膜を焼結して製造される熱電変換素子において、前記熱電合金が基本組成  $\text{BiTe}, \text{Sb}_3$  に1乃至5重量%の  $\text{Te}$  を添加された材質であることを特徴とする熱電変換素子。

【請求項3】 請求項1に記載する熱電変換素子において、

前記熱電合金が基本組成  $\text{BiTe}, \text{Sb}_3$  に1乃至5重量%の  $\text{Te}$  を添加された材質であることを特徴とする熱電変換素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、例えば、恒温水槽の温度コントロールユニットに使用されるペルチェ効果を利用した熱電変換素子に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、ペルチェ効果を利用した熱電変換素子が広く使用されている。ここで、熱電変換素子の材料の特性は、一般に性能指数  $Z$  で示される。

$$Z = \alpha^2 / (\rho \cdot K)$$

ここで、 $\alpha$  : ゼーベック係数 [ $\mu \cdot V/K$ ]

$\rho$  : 比抵抗 [ $\Omega \cdot m$ ]

$K$  : 熱伝導率 [ $W/m \cdot K$ ]

である。

【0003】 従来、ゼーベック係数  $\alpha$  は、結晶粒度にあまり影響されないが、熱伝導率  $K$  は、一般に結晶粒度が細くなる程小さくなると考えられている。従って、一般に結晶粒度を細かくする程、性能指数  $Z$  が大きくなるため、結晶粒度を細かくするための発明が提案されている。

【0004】 そして、粉末を成形し焼結して熱電材料を製造する方法であるプレスシンター法やホットプレス法は、粉末が機械的粉碎により作製されるため、長時間粉碎すると不純物の混入量が増加するため、平均粒度は、数ミクロン程度までしか微細化できなかった。

【0005】 そこで、平均結晶粒度をさらに微細化しながらも不純物の混入の無い方法が必要とされ、種々提案されている。例えば、特開昭63-36583号公報においては、熔融状態の熱電合金を冷却ロール表面に接触させることにより、サブミクロンの結晶粒度をもつ薄膜を製造する方法が提案されている。

【0006】 さらに、この様にして製造された熱電合金を熱電変換素子として利用する方法が提案されている。すなわち、同公報には、「この薄膜を束ね冷間成形し、膜厚方向に垂直に電気を流せば優れた性能をもつ熱電材料として使用できる。」と記載されている。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、熔融状態の熱電合金を冷却ロール表面に接触させることにより、サブミクロンの結晶粒度をもつ薄膜を製造した場合、熔融していた熱電合金の凝固は、薄膜の膜厚方向に順次冷却されるため、結晶も薄膜の膜厚方向に成長する。従って、冷却ロール法で製造された薄膜の内部結晶構造は、膜厚方向に方向性をもつように結晶が整列する構造となっている。

【0008】 さらに、この薄膜が層状に積み重ねられて、薄膜の膜厚方向と平行に冷間プレスにより押圧成形され焼結されて熱電材料が製造されるので、熱電材料の内部結晶構造は、全体としても薄膜の膜厚方向に方向性をもつように結晶が整列する構造となっている。

【0009】 これは、従来の一方向性凝固で製造された結晶インゴットを、冷間プレス成形し焼結して製造した熱電材料が、内部結晶構造にプレス軸方向と垂直に方向性を有していたのと、大きく異なる点である。また、一般に結晶粒度が小さいほど比抵抗  $\rho$  が大きくなるが、反面熱伝導率が小さくなるため、全体として性能指数  $Z$  が大きくなることが期待されるからである。

【0010】 従って、冷却ロール法で製造された薄膜を積み重ねて、冷間プレス成形し焼結して製造した熱電材料を熱電変換素子として使用する場合には、電流を膜厚方向に平行方向に流すか、垂直方向に流すかは、性能指数  $Z$  の値を大きく変動させる重要な要因であった。

【0011】 しかしながら、従来の方法では、薄膜の結晶構造の方向性に対する考慮があまりなされていなかった。特開昭63-36583号公報で提案されている従来技術においては、電流を膜厚方向に垂直に流すことが提案されているが、電流を膜厚方向と平行に流すことについては、全く言及されていなかった。

【0012】 ところで、本出願人の実験によれば、冷却ロール法で製造した熱電材料を利用して製造した熱電変換素子を使用する場合、膜厚方向と平行に電流を流した方が性能指数  $Z$  が大きくなることが判明している。

【0013】 一方、従来、冷却ロール法で使用される熱電合金の組成を変化させて性能指数  $Z$  を大きくしようとする試みは、あまり行われていなかった。本出願人は、冷却ロール法で使用される熱電合金の組成を変化させることにより、性能指数  $Z$  が大きく向上することを実験により確認している。

【0014】 本発明は、上述した問題点を解決するためになされたものであり、冷却ロール法で製造された熱電材料を利用して製造されるものであって、性能指数  $Z$  が

高い熱電変換素子を提供することを目的とする。

【 0 0 1 5 】

【課題を解決するための手段】この目的を達成するために、本発明の熱電変換素子は、熔融状態の熱電合金を回転する金属ロール表面に噴射することにより急速に冷却して作られた薄膜を焼結して製造される熱電変換素子であって、薄膜が層状に重ね合わされ、薄膜の膜厚方向に平行に押圧され焼結されると共に、前記薄膜の膜厚方向と平行に電流が流れるように、電極が取り付けられている。

【 0 0 1 6 】また、本発明の熱電変換素子は、熔融状態の熱電合金を回転する金属ロール表面に噴射することにより急速に冷却して作られた薄膜を焼結して製造される熱電変換素子であって、熱電合金が基本組成  $\text{BiTe}$ 、 $\text{Sb}$  に 1 乃至 5 重量%の  $\text{Te}$  を添加された材質である。

【 0 0 1 7 】また、本発明の熱電変換素子は、熔融状態の熱電合金を回転する金属ロール表面に噴射することにより急速に冷却して作られた薄膜を焼結して製造される熱電変換素子であって、薄膜が層状に重ね合わされ、薄膜の膜厚方向に平行に押圧され焼結されると共に、前記薄膜の膜厚方向と平行に電流が流れるように、電極が取り付けられており、かつ、熱電合金が基本組成  $\text{BiTe}$ 、 $\text{Sb}$  に 1 乃至 5 重量%の  $\text{Te}$  を添加された材質である。

【 0 0 1 8 】

【作用】上記の構成よりなる本発明の熱電変換素子は、電極間に電流を流すことで、ペルチェ効果により熱の発生または吸収が起こる。ペルチェ効果は、電流の方向を逆にすると発熱と吸収が逆になる。このとき、結晶成長方向である膜厚方向に平行に電流が流されるため、比抵抗  $\rho$  が小さくなり、性能指数  $Z$  が大きくなる。すなわ

ち、急冷薄膜を用いることにより結晶を膜厚方向に整列させることができ、また、整列した結晶を有する薄膜を膜厚方向にプレス焼結させることで、各薄膜間の界面を消失させることができる。このため結晶が薄膜界面を越えて膜厚方向に成長し、比抵抗  $\rho$  が小さくなると考えられる。

【 0 0 1 9 】また、熱電合金が基本組成  $\text{BiTe}$ 、 $\text{Sb}$  に 1 乃至 5 重量%の  $\text{Te}$  を添加された材質であるので、焼結を促進し、結晶の結合や成長を促進することができる。結晶の成長が促進されると、比抵抗  $\rho$  が小さくなる。そして、 $\text{Te}$  を添加してもゼーベック係数  $\alpha$  は、変化しないので、性能指数  $Z$  は大きくなる。

【 0 0 2 0 】従って、熱電合金として基本組成  $\text{BiTe}$ 、 $\text{Sb}$  に 1 乃至 5 重量%の  $\text{Te}$  を添加された材質を用いて、かつ、膜厚方向に平行に電流を流せば、比抵抗  $\rho$  がより小さくなり、性能指数  $Z$  が大きくなる。すなわち、結晶が整列され、また、整列された結晶が膜厚方向にプレスされ焼結され、結晶が膜厚方向に結合や成長するため、かつ、 $\text{Te}$  の添加が結晶の結合や成長を促進するため、比抵抗  $\rho$  が小さくなり、性能指数  $Z$  を大きくする。

【 0 0 2 1 】

【実施例】以下、本発明を具体化した一実施例である熱電変換素子 7 について説明する。まず、熱電変換素子 7 の製造方法を説明する。表 1 に本実施例で熱電材料である薄膜を製造するときに使用した冷却ロール法の条件を示す。

【 0 0 2 2 】ここで、冷却ロール法とは、高速で回転している金属ロールの周囲に、熔融した状態の熱電材料をノズルで噴射して熱電材料を急速に冷却して薄膜を製造する方法である。

【表 1】

10

20

30

	本試料作製条件
ロール材質	C u
ロール回転数 [rpm]	1 0 0 0
周 速 [m/sec]	1 5. 7
ノズル径 [mm]	φ 0. 5
ロールとノズルとのGAP [mm]	1. 0
チャンバ-内圧力 [torr]	7 0 0
噴射圧 [Kgf/cm <sup>2</sup> ]	0. 2
溶解方法	誘導溶解
雰囲気	A r, A r + H <sub>2</sub>
結晶粒径 [μm]	2 ~ 1 5

【0023】次に、薄膜を重ね合わせて冷間プレス成形し、ホットプレス装置により、加熱し焼結して熱電変換素子を製造する。図3に、上記条件で製造された熱電変換素子の内部結晶構造を撮影した顕微鏡写真を示す。写真に写っている横線は、薄膜1の構成を示しており、薄膜1が重ね合わされた状態でプレスされ、焼結されたことを示している。

【0024】また、横線の間にある縦線は、薄膜1の内部結晶構造を示している。すなわち、結晶2が薄膜1の膜厚方向に規則的に整列していることがわかる。さらに、結晶2が、薄膜1の膜厚方向に結合し成長し、膜厚方向に長く伸びていることがわかる。

【0025】ここで、薄膜1は、結晶を結合させるために、冷却ロール法で製造された薄膜1をそのまま重ね合わせて焼結している。次に、プレス上下面にメッキ等の導電材処理を施し電極6を形成する。そして、プレス上下方向に平行にチップ状に切断する。この上下の導電材処理を施した面が各々電極6を構成し、図1に示すように、熱電変換素子7が完成される。

【0026】次に、熱電変換素子7に対して電流を流す方向を変えた場合について説明する。実験結果を図4に示す。プレス軸すなわち膜厚方向と垂直に電流を流した

場合の比抵抗 $\rho$ の値を線4で示し、膜厚方向と平行に電流を流した場合の比抵抗 $\rho$ の値を線5で示す。すなわち、膜厚方向と平行に電流を流した場合の比抵抗 $\rho$ が、膜厚方向と垂直に電流を流した場合の比抵抗 $\rho$ よりも常に小さい値となっている。

【0027】本実施例では、熱電変換素子に対して電流が薄膜1の膜厚方向に平行に流されるので、比抵抗 $\rho$ は小さくなり、その結果、性能指数Zが大きくなり、熱電変換素子の性能が良くなっている。ここで、膜厚方向と平行に電流を流した方が、薄膜1の膜厚方向に垂直に電流を流した場合と比べて、比抵抗 $\rho$ が小さくなるのは、同じ長さを探れば、通過する結晶の数が少ないため、電流が流れやすくなるためと考えられる。

【0028】次に、第二の実施例について説明する。従来より、BiTe, Sb<sub>3</sub>の基本組成をもつP型半導体素子が熱電変換素子として使用されている。本実施例では、この基本組成に対して、テルルTeを重量比率で1乃至5%添加することにより、熱電材料をプレス成形し焼結するとき、焼結が促進されることを実験で確認した。

【0029】基本組成にTeを重量比で1%, 3%, 5%添加して熔融し、冷却ロール法で熱電材料である薄膜

30

40

50

1を製造し、その薄膜1を重ね合わせて膜厚方向に平行に押圧して冷間プレス加工する。ここで、薄膜1は、結晶を結合させるために、冷却ロール法で製造された薄膜1をそのまま重ね合わせて焼結している。

【0030】次に、プレス上下面にメッキ等の導電材処理を施し、プレス上下方向に平行にチップ状に切断す

る。この導電材処理を施した面に各々電極を取付け、熱電変換素子が完成される。

【0031】基本組成にTeを重量比で1%、3%、5%添加して製造した熱電変換素子の特性値を表2に示す。

【表2】

No.		1	3	5
Teの添加量 [wt%]		1	3	5
$\alpha$ [ $\mu\text{V/K}$ ]	垂直	233	226	225
	平行	230	228	224
$\rho$ [ $\Omega\cdot\text{m}$ ]	垂直	1.71	1.64	1.59
	平行	1.63	1.35	1.35
$\alpha^2/\rho$ [ $\times 10^4 \mu\text{V}$ / $\text{K}\Omega\cdot\text{m}$ ]	垂直	3.17	3.11	3.18
	平行	3.25	3.85	3.72
粒子サイズ*	縦	15	15	30~60
	横	0.5~2	10~3	10~40
K [ $\text{W/m}\cdot\text{K}$ ]	垂直	1.05	1.07	1.08
	平行	1.09	1.10	1.15
Z [ $\alpha^2/\text{K}\cdot\rho$ ]	垂直	3.02	2.91	2.94
	平行	2.98	3.50	3.23

表2より明らかなように、Teの添加量を増加すると、結晶の粒子サイズが増大し、比抵抗 $\rho$ が減少する。しかし、Teの添加量を増加すると、熱伝導率Kは増加する。

【0032】表2の比抵抗の変化を図4にグラフで示す。この様に、Teの添加率を3重量%以上とすると比抵抗 $\rho$ が大きく減少することが実験で確かめられた。

【0033】次に、Teの添加率が増加するとき、比抵抗 $\rho$ が減少する理由を説明する。Teの添加率を3%と

して製造した熱電変換素子の顕微鏡写真を図2に示す。この写真により、結晶2が図3のものと比べて大きく成長しているのがわかる。結晶2の中心部に点線3が薄く観察されるが、点線3は、図3の結晶2が複数合体して図2の結晶2が作られたことをしめしていると考えられる。

【0034】特に、結晶2は、薄膜1の膜厚方向に大きく成長しているため、図2上下方向に電流を流したときに、図3の場合と比較して、通過する結晶の数が少ない

ため、電流が流れやすく、比抵抗 $\rho$ が小さくなると考えられる。

【0035】また、熱伝導率 $K$ の変化を図6に示す。この様に、 $Te$ の添加率が1%と3%とでは変化しないが、5%になると少し増加することが実験で確かめられた。熱伝導率 $K$ も比抵抗 $\rho$ と同様に、通過する結晶の数が少ないため、熱が伝わりやすくなり、熱伝導率 $K$ が大きくなると考えられる。

【0036】従って、性能指数 $Z$ は、比抵抗 $\rho$ と熱伝導率 $K$ の効果の相殺により図5に示すように、 $Te$ の添加率3%の時に最高値となる。その結果、 $Te$ の添加率3%の時に最性能指数 $Z$ が最大となり、熱電変換素子の性能が良くなる。

【0037】一方、結晶粒の成長は、プレス成形し焼結するときの焼結温度の影響を大きく受けることが実験により確認されている。すなわち、図7に示すように、焼結温度が340度を越える付近からプレス軸方向の結晶粒の大きさが急速に大きくなる。これは、焼結温度の上昇により焼結が促進されるからである。

【0038】しかし、焼結温度を上げて結晶を粗大化した場合は、ゼーベック係数 $\alpha$ が変化するため、性能指数 $Z$ は減少してしまう。この点、本実施例では、焼結温度を上昇することなく、 $Te$ の添加量を増加させて結晶を大きくしているので、ゼーベック係数 $\alpha$ が変化しないため、性能指数 $Z$ を大きくすることが可能となったのである。

【0039】以上説明したように、冷却ロール法で製造した薄膜1を層状に積み重ねてプレス成形し焼結して熱電変換素子7を製作し、薄膜1の膜厚方向と平行に電流を流せば、性能指数 $Z$ を向上させることができる。また、熱電合金に $Te$ を1乃至5重量%添加すると、ゼーベック係数 $\alpha$ を変化させずに結晶粒を大きくできるので、性能指数 $Z$ を向上させることができる。

【0040】本実施例では、冷却ロール法で製造した薄膜1を層状に積み重ねてプレス成形し焼結して熱電変換素子7を製作し、薄膜1の膜厚方向と平行に電流を流す方法と、熱電合金に $Te$ を1乃至5重量%添加する方法

とを別々に説明したが両者を組み合わせて実施すれば、さらに性能指数 $Z$ を向上させることができる。

【0041】

【発明の効果】以上説明したことから明かなように、本発明の熱電変換素子7は、熔融状態の熱電合金を回転金属ロール表面に噴射することにより急速に冷却して作られた薄膜1が層状に重ね合わされ、薄膜1の膜厚方向に平行に押圧され焼結されると共に、薄膜1の膜厚方向と平行に電流が流れるように、電極6が取り付けられているので、比抵抗 $\rho$ を減少させることができ、性能係数 $Z$ を向上させることができる。

【0042】また、本発明の熱電変換素子7は、熱電合金が基本組成 $BiTe_6Sb_3$ に1乃至5重量%の $Te$ を添加された材質であるので、焼結温度を上昇させなくても結晶を大きくできるため、比抵抗 $\rho$ を減少させることができ、熱伝導率 $K$ の増加を相殺しても、性能係数 $Z$ を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例である熱電変換素子の拡大断面図である。

【図2】本発明の第一の実施例である熱電変換素子の断面を200倍で顕微鏡で観察した金属組織を示す写真である。

【図3】本発明の第二の実施例である熱電変換素子の断面を200倍で顕微鏡で観察した金属組織を示す写真である。

【図4】比抵抗値の実験結果を示すデータ図である。

【図5】性能指数の実験結果を示すデータ図である。

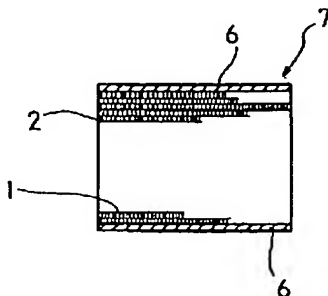
【図6】熱伝導率の実験結果を示すデータ図である。

【図7】結晶粒サイズの実験結果を示すデータ図である。

【符号の説明】

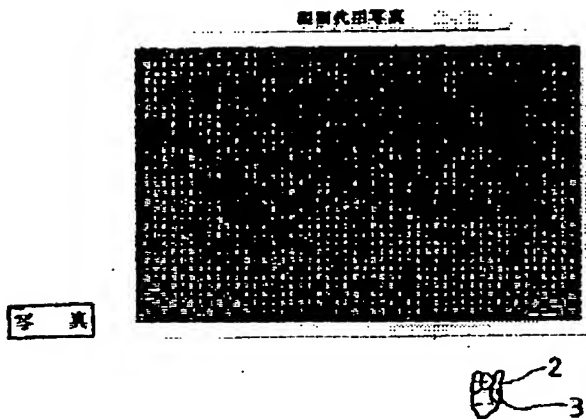
- 1 薄膜
- 2 結晶
- 6 電極
- 7 熱電変換素子

【図1】

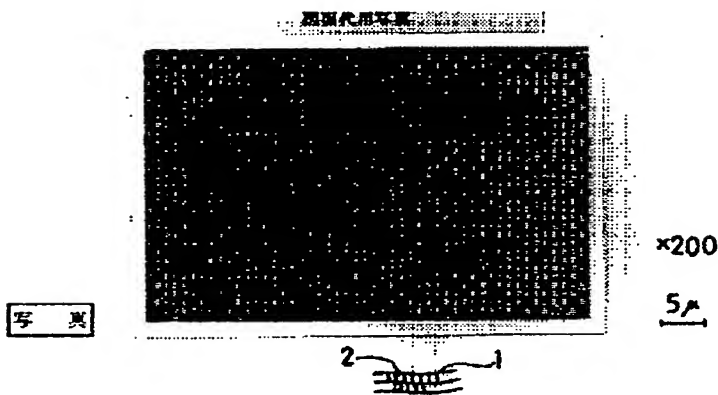




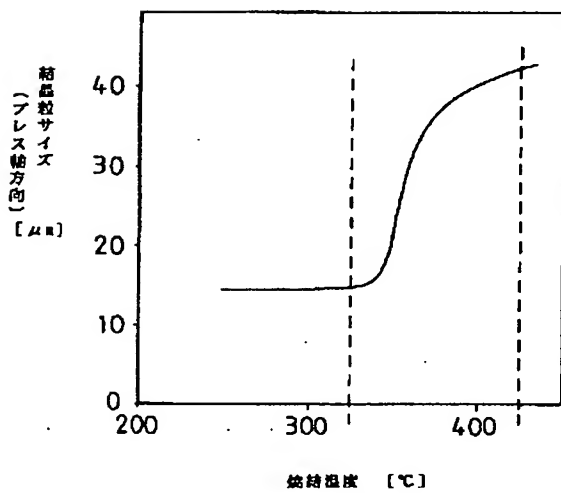
【図2】



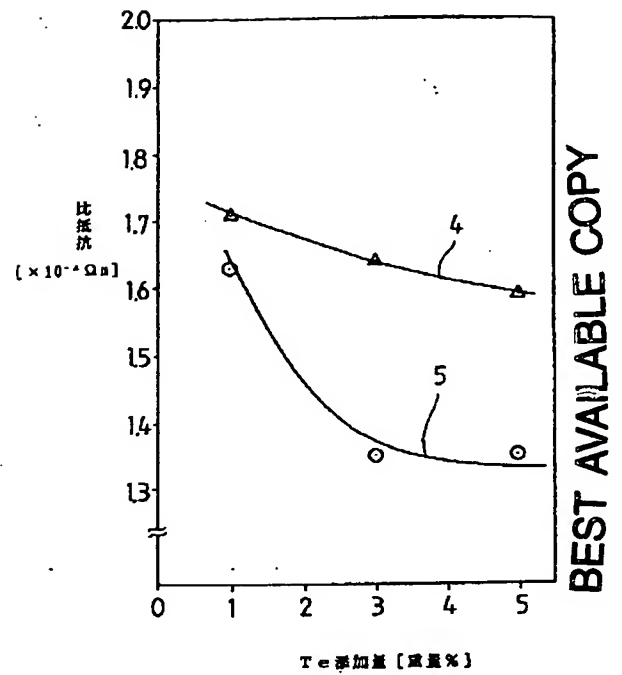
【図3】



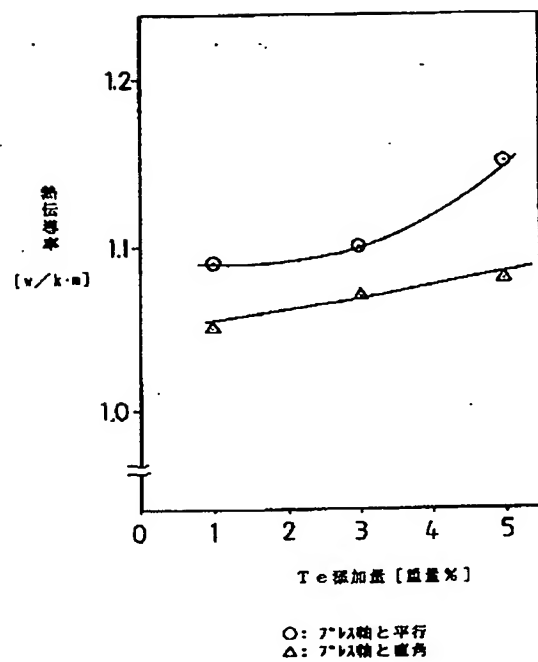
【図7】



【図4】

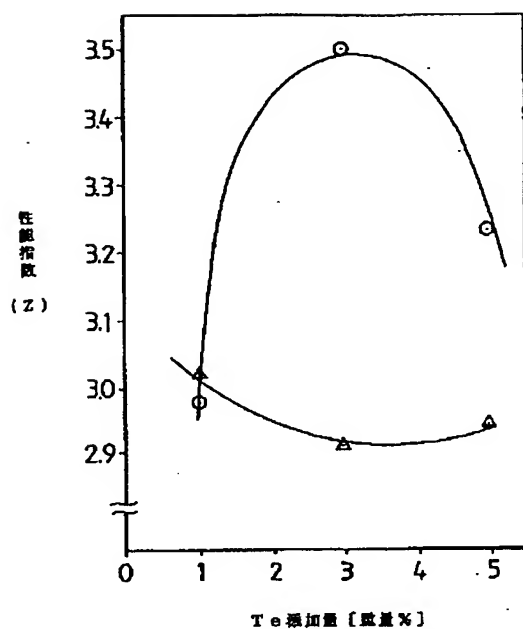


【図5】



BEST AVAILABLE COPY

【図 6】



○: 7°軸と平行  
△: 7°軸と直角

# フロントページの続き

(72)発明者 田中 義和  
兵庫県姫路市飾磨区中島字一文字3007番地  
山陽特殊製鋼株式会社内

(72)発明者 柳谷 彰彦  
兵庫県姫路市飾磨区中島字一文字3007番地  
山陽特殊製鋼株式会社内

(72)発明者 梶田 哲智  
兵庫県姫路市飾磨区中島字一文字3007番地  
山陽特殊製鋼株式会社内

(72)発明者 西川 俊一郎  
兵庫県姫路市飾磨区中島字一文字3007番地  
山陽特殊製鋼株式会社内

(72)発明者 伊藤 永勝  
愛知県春日井市堀ノ内町850番地 シーケー  
ーディ株式会社内

(72)発明者 河合 良彦  
愛知県春日井市堀ノ内町850番地 シーケー  
ーディ株式会社内

(72)発明者 林本 茂  
愛知県春日井市堀ノ内町850番地 シーケー  
ーディ株式会社内